

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-111507

(P2000-111507A)

(43)公開日 平成12年4月21日 (2000.4.21)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 1 N 27/12

識別記号

F I
G 0 1 N 27/12

テーマコード^{*}(参考)
C 2 G 0 4 6
M

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-285388

(22)出願日 平成10年10月7日 (1998.10.7)

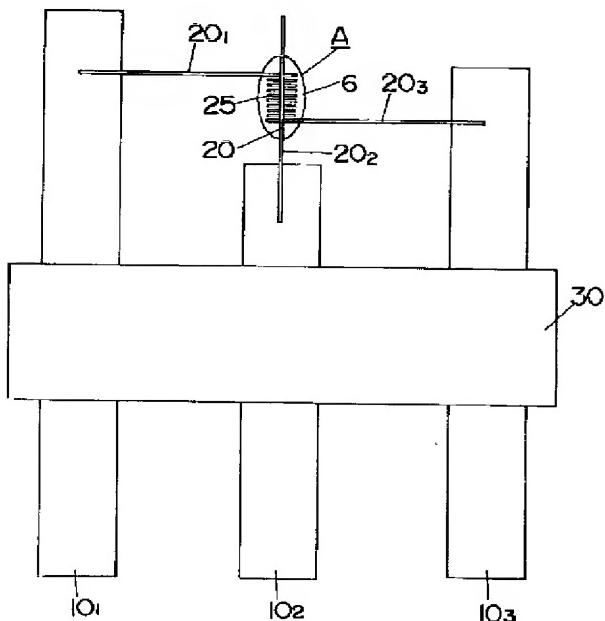
(71)出願人 593210961
エフアイエス株式会社
大阪府池田市鉢塚2丁目5番26号
(72)発明者 柳谷 順子
大阪府池田市鉢塚2丁目5番26号 エフアイエス株式会社内
(74)代理人 100087767
弁理士 西川 恵清 (外1名)
Fターム(参考) 2G046 AA18 BA01 BA09 BB02 BB03
BC04 BE02 BE03 BE07 BF05
BH04 EA04 EA18 FB02 FC01
FC02 FE03 FE39

(54)【発明の名称】 フロンガスセンサおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】フロンガスに対する感度が高く信頼性の高いフロンガスセンサを提供する。

【解決手段】センシング素子Aは、楕円球状に形成された感応部6に貴金属線の電極コイルからなるヒータ25が埋設されるとともに、ヒータ25の内部に貴金属線からなる芯線20が設けられている。ここに、ヒータ25はリード線20₁、20₃間に設けられ、芯線20はリード線20₂により形成されている。また、リード線20₂と、リード線20₁、20₃のいずれか一方とで電気抵抗測定用の電極を構成し、リード線20₁とリード線20₃とがヒータ加熱用の電極を構成している。感応部6は、SnO₂を主成分とするアルミナを添加してある。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物半導体よりなる感応部に電気抵抗測定用の一対の電極を設けたフロンガスセンサであって、感応部は、酸化錫を主成分としアーチアルミナ、無定形アルミナのうちの少なくとも1種が添加されてなることを特徴とするフロンガスセンサ。

【請求項2】 感応部は、酸化錫に対して合計重量が0.6wt%ないし10wt%のアーチアルミナ、無定形アルミナのうちの少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1記載のフロンガスセンサ。

【請求項3】 請求項1記載のフロンガスセンサの製造方法であって、感応部は、酸化錫にアルミナゾルを添加し、焼成を行うことにより形成することを特徴とするフロンガスセンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フロンガスセンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、パラジウムなどの貴金属を添加した酸化錫等のような金属酸化物半導体をガス検出材料として用いたガスセンサが広く使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記従来のガスセンサは、金属酸化物半導体である酸化錫等を主成分とする感応部の表面にガスが接触することによって起きる抵抗値の変化によりガスを検知するものであるが、フロンガスに対する感度が小さいという問題があった。また、干渉ガスであるアルコール（エタノール）の感度が経時変化して次第に高くなるので、誤報の原因となる恐れがあった。

【0004】また、フロンガスセンサについては各所で研究が行われ、例えば、特開昭57-57249号公報、特開昭59-120946号公報、特開昭56-147051号公報、特開平1-242951号公報、特開平1-242952号公報などに開示されているが、200ppm以下の低濃度で各種フロンガスに対して高い感度を有するものについては報告されていない。

【0005】本発明は上記事由に鑑みて為されたものであり、その目的は、フロンガスに対する感度が高く信頼性の高いフロンガスセンサを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、上記目的を達成するために、金属酸化物半導体よりなる感応部に電気抵抗測定用の一対の電極を設けたフロンガスセンサであって、感応部は、酸化錫を主成分としアーチアルミナ、無定形アルミナのうちの少なくとも1種が添加されてなることを特徴とするものであり、各種フロンガスに対する感度が高く、また、アルコールの感度が経時に高くなることがないので信頼性が高く、誤報を防止す

ることができる。

【0007】請求項2の発明は、請求項1の発明において、感応部は、酸化錫に対して合計重量が0.6wt%ないし10wt%のアーチアルミナ、無定形アルミナのうちの少なくとも1種を含有することを特徴とし、望ましい実施態様である。

【0008】請求項3の発明は、請求項1記載のフロンガスセンサの製造方法であって、感応部は、酸化錫にアルミナゾルを添加し、焼成を行うことにより形成することを特徴とし、各種フロンガスに対する感度が高く信頼性の高いフロンガスセンサを提供することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本実施形態のフロンガスセンサは、図1および図2に示すように、有底筒状のセンサ筐体40の底部を兼ねる樹脂製のベース30と、ベース30を貫通してセンサ筐体40内外に突出する3本の端子10₁、10₂、10₃と、端子10₁、10₂、10₃にリード線20₁、20₂、20₃を接続固定して支持されたセンシング素子Aと、センサ筐体40の天井面に設けられたガス導入用のステンレス製の金網41とを備えている。センシング素子Aは、楕円球状に形成された感応部6に貴金属線の電極コイルからなるヒータ25が埋設されるとともに、ヒータ25の内部に貴金属線からなる芯線20が設けられている。ここに、ヒータ25は上述のリード線20₁、20₃間に設けられ、芯線20は上述のリード線20₂により形成されている。また、リード線20₂と、リード線20₁、20₃のいずれか一方とで電気抵抗測定用の電極を構成し、リード線20₁とリード線20₃とがヒータ加熱用の電極を構成している。なお、感応部6の外形寸法は、長手方向の径をほぼ0.5mmとし、短手方向の径をほぼ0.3mmとしてある。

【0010】ところで、感応部6は、SnO₂を主成分としアーチアルミナを添加してある。

【0011】ここで、SnO₂の調整について説明すると、まずSnCl₄（塩化スズ）の水溶液をNH₃で加水分解してスズ酸ゾルを得、この得たスズ酸ゾルを風乾燥後に空気中において例えば500℃で1時間焼成し、SnO₂を得る。なお、このSnO₂に対してPdの王水溶液を含浸させ、例えば500℃で空気中において1時間焼成してPdを担持させるようにしてもよい。ここで、Pdの役割は各種ガスに対する応答速度を改善する（速くする）ことであり、Pdの代わりに、Pt、Rh、Auなどの他の貴金属を用いてもよい。次に、上述のようにPd或いはそれに代わる金属を担持させたSnO₂若しくはこれら金属を担持させないSnO₂に骨材として例えば1000メッシュのα-アルミナを等量混合し、さらにテルピオネールを加えてペースト状にした感ガス材料を得て、該感ガス材料をヒータ25および芯線20に塗布し、空気中において例えば580℃で3分間焼成する。この後、アルミナゾルを感ガス体に添加し、空気

中において例えば 25°C で3分間焼成することにより感応部6が形成される。

【0012】しかして、本実施形態のフロンガスセンサにおける感応部6は酸化錫を主成分とし酸化錫中に γ -アルミナを含有しており、各種フロンガスに対する感度が高く、また、アルコールの感度が経時的に高くなることがないので信頼性が高く、誤報を防止することができる。なお、各種フロンガスに対する感度が高くなる理由は明らかではないが、 γ -アルミナが活性の強い物質があるので、感応部6に γ -アルミナが添加されていることにより、感応部6表面で吸着あるいは燃焼が促進されているのではないかと推考される。

【0013】ところで、本実施形態では、アルミナゾルを添加した後に焼成することにより、酸化錫に γ -アルミナを添加しているが、アルミナゾルの代わりに、 γ -アルミナ、無定形アルミナ、ベーマイトあるいはこれらの混合物を直接添加してもよい。

【0014】なお、本実施形態のフロンガスセンサの作動温度は 300°C ないし 500°C 程度であり、ヒータ25に接続された1対の端子 1_{O_1} , 1_{O_2} 間に所定の直流電圧を印加することにより、感応部6の温度が 300°C ないし 500°C の温度になるようにして使用すればよい。

【0015】また、本発明は、感応部6を構成しているガス検出材料（感ガス材料）に特徴があり、フロンガスセンサの構造は図1および図2の構造に限定されるものではなくて、つまり、図1および図2に示す焼結体型のセンシング素子Aに限定されるものではなく、例えば、図3および図4に示す平板厚膜型のセンシング素子Aを用いたものであってもよいし、図5および図6に示す管状厚膜型のセンシング素子Aを用いたものであってもよい。

【0016】図3および図4に示すセンシング素子Aは、厚さ 0.3 mm で一辺の長さが 2 mm の正方形のアルミナ基板1の裏面に図3(b)に示すように金電極 $4A'$, $4B'$ 及びヒータ用の金電極 $2A$, $2B$ を設け、金電極 $2A$, $2B$ 間に酸化ルテニウムからなるヒータ25'を形成している。また、アルミナ基板1の表面にはスルーホールにより裏面の金電極 $4A'$, $4B'$ と接続された金電極 $4A$, $4B$ を図3(a)に示すように設け、金電極 $4A$, $4B$ 間に亘るように酸化錫(SnO_2)を主成分とする感ガス材料を塗布焼成している。またこのアルミナ基板1の裏面側の各電極 $2A$, $2B$, $4A'$, $4B'$ にはリードワイヤ5を夫々接続して、リードワイヤ5をベース30に貫通した端子10に接続してある。

【0017】図5および図6に示すセンシング素子Aは、円筒状のセラミック管7の外周に対向電極（図示せず）が印刷しており、対向電極の上に感応部6が形成され、セラミック管7の中にコイル状のヒータ25を配設

したものであって、軸方向の長さが 3.5 mm 、外径が 1.2 mm に形成してある。また、感応部6に接続された4本のリードワイヤ5はベース30に貫通した6つの端子10のうちの4つに接続され、ヒータ25の両端はそれぞれ残りの端子10に接続されている。

【0018】（実施例1）本実施例では、アルミナゾルを添加した後に、空気中において 525°C で3分間焼成することにより感応部6を形成した図1および図2の構造のフロンガスセンサを作製した。ここにおいて、本実施例のフロンガスセンサにおける感応部6は、 SnO_2 に対して 0.6 wt\% の γ -アルミナを含有している。

【0019】（実施例2）本実施例では、アルミナゾルを添加した後に、空気中において 525°C で3分間焼成することにより感応部6を形成した図1および図2の構造のフロンガスセンサを作製した。ここにおいて、本実施例のフロンガスセンサにおける感応部6は、 SnO_2 に対して 1.5 wt\% の γ -アルミナを含有している。

【0020】（実施例3）本実施例では、アルミナゾルを添加した後に、空気中において 525°C で3分間焼成することにより感応部6を形成した図1および図2の構造のフロンガスセンサを作製した。ここにおいて、本実施例のフロンガスセンサにおける感応部6は、 SnO_2 に対して 3 wt\% の γ -アルミナを含有している。

【0021】（実施例4）本実施例では、アルミナゾルを添加した後に、空気中において 525°C で3分間焼成することにより感応部6を形成した図1および図2の構造のフロンガスセンサを作製した。ここにおいて、本実施例のフロンガスセンサにおける感応部6は、 SnO_2 に対して 6 wt\% の γ -アルミナを含有している。

【0022】（実施例5）本実施例では、アルミナゾルを添加した後に、空気中において 525°C で3分間焼成することにより感応部6を形成した図1および図2の構造のフロンガスセンサを作製した。ここにおいて、本実施例のフロンガスセンサにおける感応部6は、 SnO_2 に対して 10 wt\% の γ -アルミナを含有している。

【0023】（実施例6）本実施例では、アルミナゾルを添加した後に、空気中において 525°C で3分間焼成することにより感応部6を形成した図1および図2の構造のフロンガスセンサを作製した。ここにおいて、本実施例のフロンガスセンサにおける感応部6は、 SnO_2 に対して 20 wt\% の γ -アルミナを含有している。

【0024】（実施例7）本実施例では、無定形アルミナを添加した後に、空気中において 525°C で3分間焼成することにより感応部6を形成した図1および図2の構造のフロンガスセンサを作製した。ここにおいて、本実施例のフロンガスセンサにおける感応部6は、

SnO_2 に対して0.6 wt%の無定形アルミナを含有している。

【0025】(比較例) 本比較例では、アルミナゾルを添加しないで感応部を形成した図1および図2の構造のガスセンサを作製した。すなわち、本比較例のガスセンサの感応部は γ -アルミナを添加していない。

【0026】ここで、アルミナゾルを添加した上記各実施例1~6およびアルミナゾルを添加していない比較例の特性測定を行った結果について図7ないし図12を参照して説明する。なお、特性測定にあたっては、図13に示すような回路を構成し、ヒータ25の両端間に印加する直流電圧であるヒータ電圧 V_H を0.9(V)として感応部6を加熱し感応部6の温度が400°Cになるようにするとともに、感応部6と負荷抵抗 R_L との直列回路の両端間に検出用電圧 V_C として5(V)の直流電圧を印加し、負荷抵抗 R_L の両端電圧 V_{out} に基づいて感応部6の抵抗値を求めた。ただし、負荷抵抗 R_L の抵抗値は10($\text{K}\Omega$)とした。

【0027】図7および図8は、空気中での感応部6の抵抗値 R_{air} に対する各種フロンガス雰囲気中の感応部6の抵抗値Rの割合(R/R_{air})を示すグラフであって、図7は実施例1を、図8は比較例を、それぞれ示す。図7および図8の横軸はガス濃度、縦軸は R/R_{air} であって、図7および図8中の実線イ(●)は $R-407\text{c}$ に対する測定結果を、二点鎖線ロ(■)は $R-410\text{a}$ に対する測定結果を、一点鎖線ハ(◆)は $R-404\text{a}$ に対する測定結果を、破線ニ(△)は $R-12(\text{CCl}_2\text{F}_2)$ に対する測定結果を、二点鎖線ホ(▼)は $R-134\text{a}(\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3)$ に対する測定結果を、実線ヘ(○)は $R-125(\text{CF}_3-\text{CF}_3)$ に対する測定結果を、一点鎖線ト(□)は $R-290$ に対する測定結果を、破線チ(×)は $R-600\text{a}(\text{C}_4\text{H}_{10})$ に対する測定結果を、それぞれ示す。ここにおいて、 R/R_{air} は、同じガス濃度において値が小さいほど感度が高いことを示す。

【0028】図7および図8の測定結果から、アルミナゾルを添加して焼成することにより γ -アルミナを含有した感応部6を備えた実施例1のフロンガスセンサの方がアルミナゾルを添加していない比較例のガスセンサに比べて各種フロンガスに対する感度が高くなることがわかる。なお、図9は各種フロンガスの100 ppmでの測定データの一覧を示す。

【0029】図10および図11は連続通電時における感応部6の抵抗値Rの経時変化の測定結果を示すグラフであって、横軸が通電日数、縦軸が抵抗値Rを示し、図10が実施例1(γ -アルミナを0.6 wt%含有)の測定結果を、図11が実施例3(γ -アルミナを3%含有)の測定結果を、それぞれ示す。図10および図11の①は空気中における感応部6の抵抗値Rの測定結果を、②は100 ppmのR-134a雰囲気における感

応部6の抵抗値Rの測定結果を、③は100 ppmのエタノール雰囲気における感応部6の抵抗値Rの測定結果を、それぞれ示す。

【0030】図10および図11に示す測定結果から、 γ -アルミナの含有量が多い方が、長期連続通電時におけるフロンガス、エタノールに対する感応部6の抵抗値Rの変化が小さく経時安定性が良いことが分かる。また、 γ -アルミナの含有量が多い方が、長期連続通電時におけるエタノールに対する高感度化を抑制することができる事がわかる。

【0031】ところで、図12は酸化錫(SnO_2)に対する γ -アルミナの添加量を種々変えた(SnO_2 に対する γ -アルミナの添加濃度を0 wt%ないし20 wt%の範囲で変化させた)実施例1~6及び比較例について感応部6の抵抗値Rを測定した結果を示すものであって、図12の①(●)は100 ppmのエタノール雰囲気中での測定結果を示し、図12中の②(■)は100 ppmのR-134a雰囲気中での測定結果を示し、図12中の③(◇)は100 ppmのR-125雰囲気中での測定結果を、それぞれ示す。図12に示す測定結果から、 SnO_2 に対する γ -アルミナの添加濃度が0.6 wt%ないし3 wt%の範囲では γ -アルミナの添加濃度が大きいほどフロンガスに対する感度が高くなり、 γ -アルミナの添加濃度が3 wt%ないし20 wt%の範囲ではフロンガスに対する感度がほぼ一定となっていることが分かる。一方、 SnO_2 に対する γ -アルミナの添加濃度が20 wt%を越えると、上述の平板厚膜型のセンシング素子や管状厚膜型のセンシング素子では感応部6の剥離などの問題が生じる恐れがあるので、 SnO_2 に対して0.6 wt%ないし10 wt%の γ -アルミナを添加することが望ましい。

【0032】また、図14は実施例7のフロンガスセンサに関して各種ガス雰囲気中の感応部6の抵抗値Rを示す。図14の横軸はガス濃度、縦軸は感応部6の抵抗値Rであって、図14中の①(●)は $R-134\text{a}$ に対する測定結果を、②(▲)は $R-125$ に対する測定結果を、③(■)はエタノールに対する測定結果を、それぞれ示す。図14から実施例7においてもフロンガスに対して高感度であることが分かる。

【0033】

【発明の効果】請求項1および請求項2の発明は、金属酸化物半導体よりなる感応部に電気抵抗測定用の一対の電極を設けたフロンガスセンサであって、感応部は、酸化錫を主成分とし γ -アルミナ、無定形アルミナのうちの少なくとも1種が添加されているので、各種フロンガスに対する感度が高く、また、アルコールの感度が経時に高くなることがないので信頼性が高く、誤報を防止することができるという効果がある。

【0034】請求項3の発明は、請求項1記載のフロンガスセンサの製造方法であって、感応部は、酸化錫にア

ルミナゾルを添加し、焼成を行うことにより形成するので、各種フロンガスに対する感度が高く信頼性の高いフロンガスセンサを提供することができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態を示すガスセンサの要部概略構成図である。

【図2】同上の一部破断した正面図である。

【図3】本発明の他の構成例の要部を示し、(a)は表面側から見た斜視図、(b)は裏面側から見た斜視図である。

【図4】同上の一剖面図である。

【図5】本発明の別の構成例の要部を示し、一部破断した斜視図である。

【図6】同上の一剖面図である。

【図7】実施例1のガス濃度-感度特性を示すグラフである。

【図8】比較例のガス濃度-感度特性を示すグラフである。

る。

【図9】実施例1と比較例との比較説明図である。

【図10】実施例1の連続通電による感応部の抵抗値の経時変化の測定結果を示すグラフである。

【図11】実施例3の連続通電による感応部の抵抗値の経時変化の測定結果を示すグラフである。

【図12】感応部の抵抗値のアルミナ濃度依存性を示すグラフである。

【図13】感応部の抵抗値の測定回路図である。

【図14】実施例7のガス濃度-抵抗値特性を示すグラフである。

【符号の説明】

6 感応部

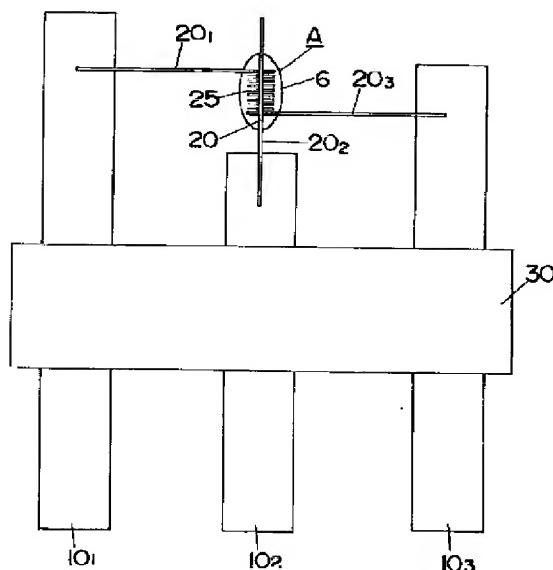
20 芯線

20₁, 20₂, 20₃ リード線

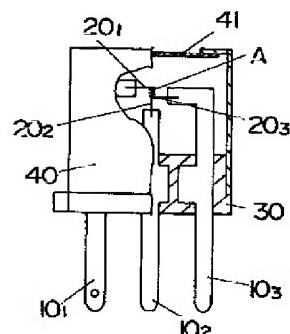
25 ヒータ

A センシング素子

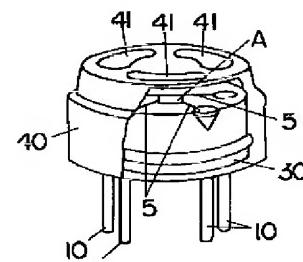
【図1】



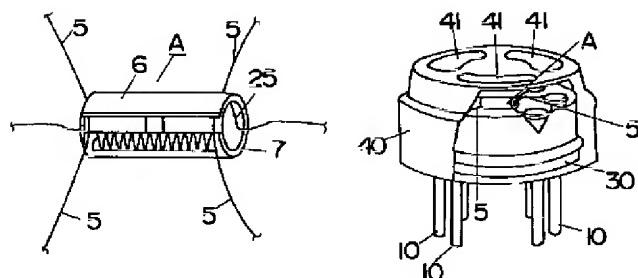
【図2】



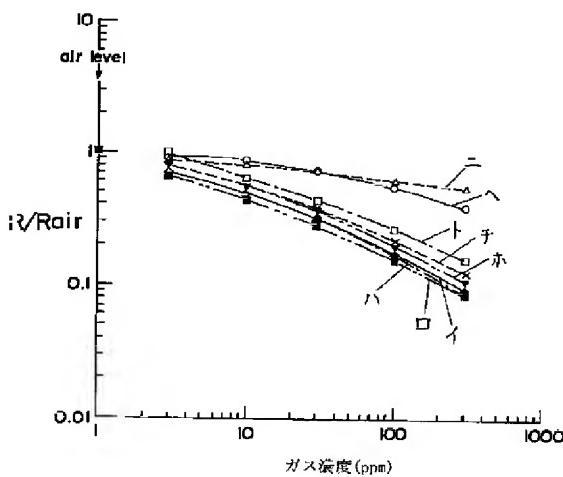
【図4】



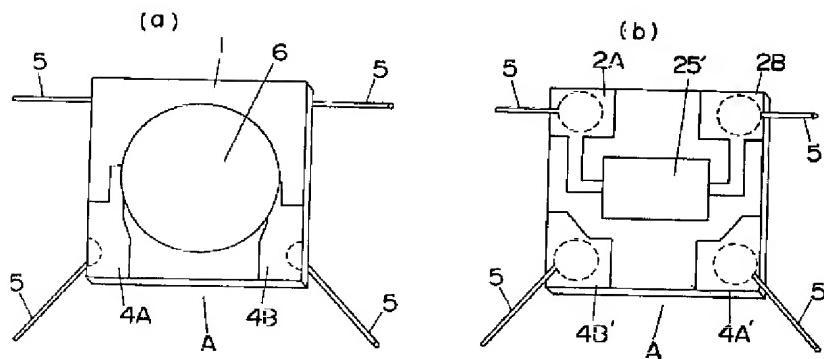
【図5】



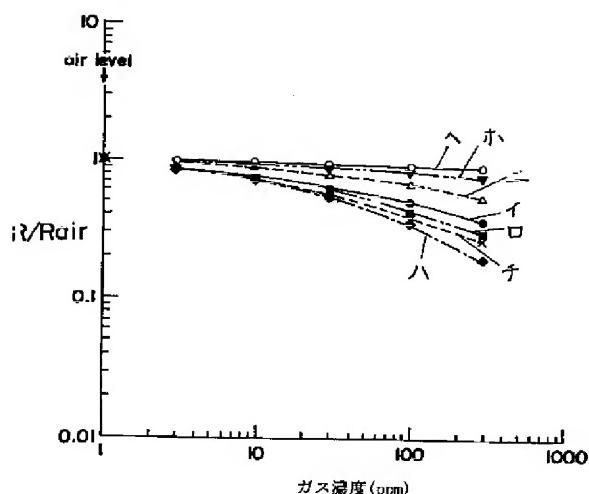
【図6】



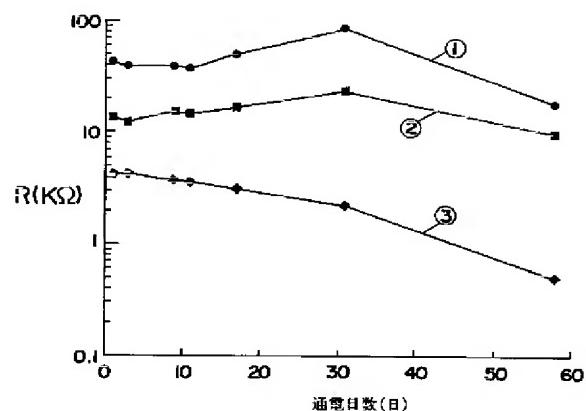
【図3】



【図8】



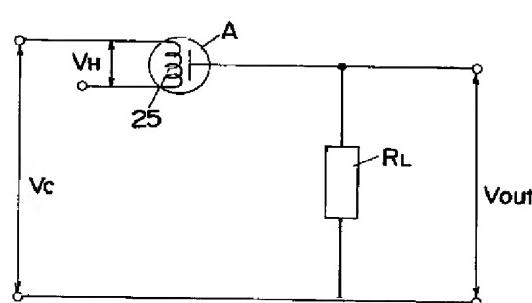
【図10】



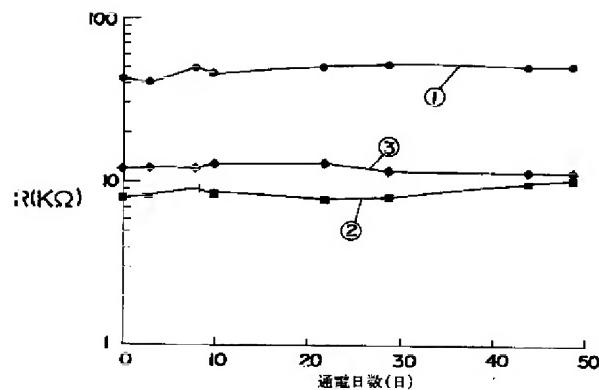
【図13】

【図9】

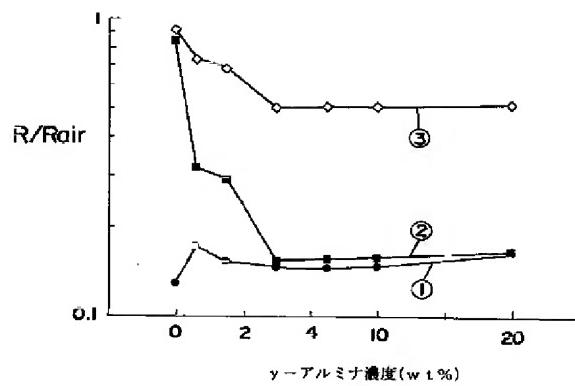
	R-407c	R-410a	R-404a	R-12	R-134a	R-125	R-290	R-600a
アルミナゾル無	0.50	0.42	0.35	0.69	0.84	0.92	0.43	0.38
アルミナゾル有	0.18	0.16	0.17	0.61	0.21	0.56	0.27	0.22



【図11】



【図12】



【図14】

